

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

J1002 U.S. PTO
10/050962
01/22/02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 1月22日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-012804

出 願 人

Applicant(s):

株式会社クラレ

2001年11月30日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造

出証番号 出証特2001-3104787

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Hiroshi KAWAI, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: METHOD FOR PRODUCING ETHYLENE-VINYL ALCOHOL COPOLYMER RESIN COMPOSITION

11002 U.S. PRO
10/050962
01/22/02

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §120**.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §119(e)**.
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §119**, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

COUNTRY
JAPAN

APPLICATION NUMBER
2001-012804

MONTH/DAY/YEAR
January 22, 2001

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124



22850

Tel (703) 413-3000
Fax (703) 413-2220
(OSMMN 10/98)

【書類名】 特許願

【整理番号】 R4922

【提出日】 平成13年 1月22日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B29C 47/80

C08J 3/12

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内

【氏名】 河合 宏

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内

【氏名】 日笠 正雄

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県岡山市海岸通 1 丁目 2 番 1 号 株式会社クラレ内

【氏名】 川原 孝春

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県岡山市海岸通 1 丁目 2 番 1 号 株式会社クラレ内

【氏名】 坪井 俊雄

【特許出願人】

【識別番号】 000001085

【氏名又は名称】 株式会社クラレ

【代理人】

【識別番号】 100095555

【弁理士】

【氏名又は名称】 池内 寛幸

【電話番号】 06-6361-9334

【選任した代理人】

【識別番号】 100076576

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐藤 公博

【選任した代理人】

【識別番号】 100107641

【弁理士】

【氏名又は名称】 鎌田 耕一

【選任した代理人】

【識別番号】 100110397

【弁理士】

【氏名又は名称】 厩丘 圭司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012162

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9911999

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 エチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 含水率が 0.5～70 重量%であるエチレンービニルアルコール共重合体樹脂（成分 A）と、成分 A 以外の成分（成分 B）とを押出機に導入して混練し、前記押出機に水を供給するか、前記押出機から水を除去するか、あるいは前記押出機への水の供給と前記押出機からの水の除去とを組み合わせることによって、前記押出機内の樹脂組成物の含水率を調整してから吐出することを特徴とするエチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物の製造方法。ただし、水は、液体として供給し、除去するものとする。

【請求項 2】 押出機から吐出した直後の樹脂組成物の含水率が 5～40 重量%である請求項 1 記載のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物の製造方法。

【請求項 3】 押出機内の溶融樹脂の温度が 70～170℃である請求項 1 または 2 に記載のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物の製造方法。

【請求項 4】 成分 A 100 重量部に対する成分 B の配合量が 0.01～200 重量部である請求項 1～3 のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物の製造方法。

【請求項 5】 成分 B が樹脂である請求項 1～4 のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物の製造方法。

【請求項 6】 成分 B の融点および流動開始温度の少なくとも一方が 170℃以下である請求項 5 に記載のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物の製造方法。

【請求項 7】 押出機内で溶融状態の樹脂組成物に対し、さらに、カルボン酸、ホウ素化合物、リン酸化合物、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも 1 種の添加剤（成分 C）を配合して溶融混練する請求項 5 または 6 に記載のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物の製造方法。

【請求項 8】 カルボン酸、ホウ素化合物、リン酸化合物、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも 1 種の添加剤を水溶液として添

加する請求項 7 に記載のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物の製造方法。

【請求項 9】 請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の方法によって押出機から吐出したエチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物を、ペレット状に切断した後、含水率が 1 重量%以下になるまで乾燥することを特徴とするエチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物ペレットの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、エチレンービニルアルコール共重合体（以下、「EVOH」と略称する）樹脂組成物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

EVOH は、ガスバリアー性、耐油性、保香性、透明性などに優れている。この特性を利用して、EVOH は、フィルム、シート、ボトルなどに成形され、食品包装用途などで利用されている。

【0003】

従来から、EVOH 以外の各種成分を配合して、EVOH の各種特性を改善することが行われている。押出機内において EVOH と各種成分とを熔融混練することも提案されている。押出機には、通常、乾燥状態の EVOH が導入されるが、特開平 5 - 9 3 3 4 号公報に開示されている方法では、含水状態の EVOH が用いられている。同公報には、含水率が 20 ～ 60 重量%の EVOH ペレットと生デンプン（含水率 12 % のコーンスターチ）とをヘンシェルミキサーに投入して混合し、この混合物をバント付き二軸押出機に供給して 120℃で混練し、ストランド状に熔融押出し、このストランド状凝固物をペレタイザーを用いてペレット化する方法が記載されている。しかし、上記程度の含水状態にある混合物を、脱液部を有しない二軸押出機で熔融混練したのでは、遊離水が生じやすく、押出機からの吐出直後に遊離水によるストランド切れが生じやすくなる。このため、形状の安定化したペレットが得られにくくなる。ペレットの形状が安定しない

と、ペレットを移送する際に微粉が発生して熱劣化の原因となったり、ペレットを成形機へ供給する際にホッパー内でブロッキングを起こしてサージング（押出不安定）の原因となったりする。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明は、EVOH以外の各種成分が配合された組成物でありながらも、ペレットなど成形物の形状を安定化できるEVOH樹脂組成物の製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明のEVOH樹脂組成物の製造方法は、含水率が0.5～70重量%であるEVOH樹脂（成分A）と、成分A以外の成分（成分B）とを押出機に導入して混練し、前記押出機に水を供給するか、前記押出機から水を除去するか、あるいは前記押出機への水の供給と前記押出機からの水の除去とを組み合わせることによって、前記押出機内の樹脂組成物の含水率を調整してから吐出することを特徴とする。ただし、水は、液体として供給し、除去するものとする。以降、本明細書では、気体（水蒸気）など液体以外の状態にある水を除く意味で、「水」という用語を使用する。

【0006】

本発明によれば、押出機内で水を供給および／または除去して含水率を調整してから吐出するため、ストランド切れなどを抑制して、安定した形状のEVOH樹脂組成物を得ることができる。

【0007】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の好ましい実施形態について説明する。

押出機から吐出した直後の樹脂組成物の含水率は、5～40重量%が好ましい。含水率が高すぎると樹脂と樹脂に含まれる水とが相分離を起こしやすくなり、押出機吐出直後のストランドが発泡しやすくなる。一方、含水率が低すぎると、樹脂の粘度が増大し、せん断発熱による熱劣化の原因となったり、押出機に過剰

な負担がかかって故障の原因となったりする。また、部分的に溶融不良となってストランド切れが発生しやすくなる。なお、押出機吐出直後の樹脂組成物の含水率が5重量%未満である場合は、押出機内において溶融混練しようとするときEVOHを高温にまで加熱する必要が生じ、EVOHが熱劣化しやすくなる。

【0008】

上記範囲に含水率を調整するためには、下記①～③のいずれかの方法を採用すればよい。

- ①押出機に水を供給する、
- ②押出機から水を除去する、
- ③押出機への水の供給と押出機からの水の除去とを組み合わせる、

【0009】

供給される水には、後述するように、各種添加物の溶媒としての水、洗浄液としての（あるいは洗浄液に含まれる）水なども含む。除去される水にも、洗浄により除去されるケン化触媒残渣などが含まれていてもよく、水のみとして除去する必要はない。水の供給、除去の回数、順序にも特に制限はない。

【0010】

押出機内の水は、EVOHからも供給される。本発明の方法では、含水状態のEVOHを押出機内に導入するため、EVOHを低温で溶融して混練できる。このため、EVOHの熱劣化や添加する材料の熱劣化や分解を抑制できる。押出機内の溶融樹脂の温度は、好ましくは70～170℃である。このように、押出機内の温度を相対的に低く保ちながら、押出機内の水を効率的に調整するためには、（水蒸気ではなく液体の）水を供給／除去することが好ましい。EVOH樹脂組成物の熱劣化を抑制するべく低温で溶融混練しながら含水率を適切に制御して形状が安定してペレットを得るためには、（液体として）水を供給／除去する本発明の方法が特に適している。

【0011】

また、押出機内でEVOH樹脂組成物を洗浄する場合や、押出機内のEVOH樹脂組成物にさらに添加物を水溶液として導入する場合には、押出機内の水が過剰になる可能性があるため、（液体として）水を効率的に除去する方法が特に適

している。

【 0 0 1 2 】

EVOHに配合する成分（配合の対象とするEVOHを成分Aとすれば成分B）には、本発明の目的からも明らかなように、特に制限はない。成分Bとしては、各種樹脂や、可塑剤、酸化防止剤、滑剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、難燃剤、結晶核剤などのプラスチック添加剤が例示できる。プラスチック添加剤の中では、酸化防止剤が好適であり、酸化防止剤としては、無機化合物のヒドロタルサイト系化合物、有機化合物のヒンダードフェノール、ヒンダードアミン、リン系酸化防止剤などが好適である。成分Bとして、成分Cの代表例として後述するカルボン酸などの添加剤を用いても構わない。

【 0 0 1 3 】

成分Bとしては、特に樹脂が好適である。中でも、EVOHと相容性のある樹脂、EVOHと反応する官能基を有する樹脂またはEVOHに微分散する樹脂が好ましい。

【 0 0 1 4 】

EVOHと相容性のある樹脂としては、6-ナイロン、ポリウレタン、ポリビニルアルコール、デンプンなどが挙げられる。また、EVOHと組成または分子量が異なるEVOHを成分Bとして用いてもよい。

【 0 0 1 5 】

EVOHと反応する官能基を有する樹脂としては、無水マレイン酸などのカルボン酸誘導体で変性したポリオレフィン、アイオノマーとポリアミドの溶融混合物、ボロン酸変性樹脂などが挙げられる。

【 0 0 1 6 】

EVOHに微分散する樹脂としては、コアシェル構造を有するポリマー微粒子を挙げることができる。

【 0 0 1 7 】

これら樹脂の中でも、ボロン酸変性樹脂については、本発明の適用が特に適している。ボロン酸変性樹脂は、EVOHの水酸基との反応により増粘するため、樹脂組成物の粘度コントロールが特に重要となるためである。従来、一般に行わ

れてきたように、乾燥状態の樹脂同士を溶融混練する方法では、特に比較的多量のボロン酸変性樹脂をEVOHに配合した場合に、増粘斑が発生しやすく、結果としてストランド切れ、カットミスなどの不具合が発生しやすくなる。含水状態のEVOHとボロン酸変性樹脂とを溶融混練し、樹脂組成物の含水率を調整すると、上記不具合を抑制できる。

【0018】

ここで、ボロン酸変性樹脂とは、ボロン酸基および水の存在下でボロン酸基に転化しうるホウ素含有基（以下単に「ホウ素含有基」と略称する）から選ばれる少なくとも一つの官能基を有する樹脂をいう。すなわち、ボロン酸基およびホウ素含有基からなる群から選ばれる少なくとも一つの官能基が、ホウ素-炭素結合により主鎖、側鎖または末端に結合した樹脂である。

【0019】

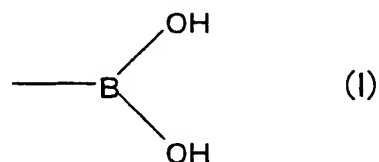
ホウ素-炭素結合の炭素は、後述する樹脂のベースポリマーに由来するもの、あるいはベースポリマーに反応させるホウ素化合物に由来するものである。ホウ素-炭素結合の好適な例としては、ホウ素と主鎖、末端または側鎖のアルキレン基との結合が挙げられる。

【0020】

ボロン酸基とは、下記式（I）で示されるものである。

【0021】

【化1】

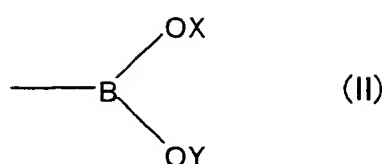


【0022】

ホウ素含有基としては、水の存在下で加水分解を受けて上記式（I）で示されるボロン酸基に転化しうるものであれば、特に制限はないが、代表例として下記一般式（II）で示されるボロン酸エステル基、下記一般式（III）で示されるボロン酸無水物基、下記一般式（IV）で示されるボロン酸塩基が挙げられる。

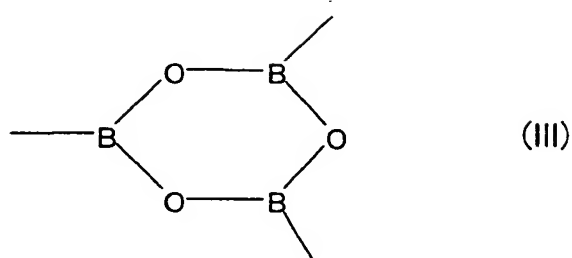
【0023】

【化2】



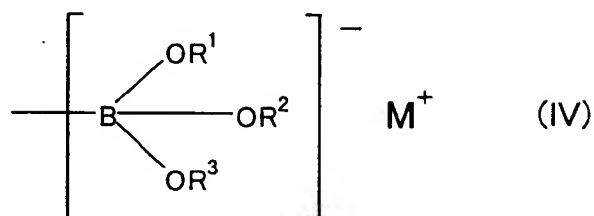
【0024】

【化3】



【0025】

【化4】



【0026】

ただし、上記式中、X、Yは水素原子、脂肪族炭化水素基（例えば炭素数1～20の直鎖状、分岐状アルキル基またはアルケニル基）、脂環式炭化水素基（例えばシクロアルキル基、シクロアルケニル基）、または芳香族炭化水素基（例えばフェニル基、ビフェニル基）を表し、X、Yは同じ基でもよいし、異なってもよい。また、XとYは結合していてもよい。ただし、X、Yがともに水素原子である場合は除く（式（I）と同一）。また、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、上記X、Yと同様、水素原子、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、または芳香族炭化水素基を表す。ここでも、 R^1 、 R^2 、 R^3 は同じ基でもよいし、異なってもよい。

い。また、Mはアルカリ金属またはアルカリ土類金属を表す。なお、上記のX, Y, R^1 , R^2 , R^3 には、他の基、例えばカルボキシル基、ハロゲン原子などが含まれていてもよい。

【0027】

一般式 (I I) で示されるボロン酸エステル具体例としては、ボロン酸ジメチルエステル基、ボロン酸ジエチルエステル基、ボロン酸ジプロピルエステル基、ボロン酸ジイソプロピルエステル基、ボロン酸ジブチルエステル基、ボロン酸ジヘキシルエステル基、ボロン酸ジシクロヘキシル基、ボロン酸エチレングリコールエステル基、ボロン酸プロピレングリコールエステル基 (ボロン酸 1, 2 - プロパンジオールエステル基、ボロン酸 1, 3 - プロパンジオールエステル基)、ボロン酸トリメチレングリコールエステル基、ボロン酸ネオペンチルグリコールエステル基、ボロン酸カテコールエステル基、ボロン酸グリセリンエステル基、ボロン酸トリメチロールエタンエステル基などが挙げられる。また、ホウ素含有基とは、さらに詳しくは、樹脂を、水または水と有機溶媒 (トルエン、キシレン、アセトンなど) との混合液体中で、反応時間 10 分 ~ 2 時間、反応温度 25 °C ~ 150 °C の条件下で加水分解した場合に、ボロン酸基に転化しうる基を意味する。

【0028】

官能基の含有量は、特に制限はないが、0.0001 ~ 1 meq / g (ミリ当量 / g) が好ましく、0.001 ~ 0.1 meq / g がさらに好ましい。

【0029】

ボロン酸基およびホウ素含有基から選ばれる少なくとも一つの官能基を有する樹脂のベースポリマーを構成するモノマーとしては、エチレン、プロピレン、1 - ブテン、イソブテン、3 - メチルペンテン、1 - ヘキセン、1 - オクテンなどの α - オレフィン類で代表されるオレフィン系単量体；スチレン、 α - メチルスチレン、2 - メチルスチレン、4 - メチルスチレン、4 - プロピルスチレン、4 - t - ブチルスチレン、4 - シクロヘキシルスチレン、4 - ドデシルスチレン、2 - エチル - 4 - ベンジルスチレン、4 - (フェニルブチル) スチレン、2, 4, 6 - トリメチルスチレン、モノフルオロスチレン、ジフルオロスチレン、モノ

クロロスチレン、ジクロロスチレン、メトキシスチレン、tert-ブトキシスチレンなどのスチレン類；1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレンなどビニルナフタレン類などのビニル基含有芳香族化合物；インデン、アセナフチレンなどビニレン基含有芳香族化合物などに例示されるビニル芳香族化合物；ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチルブタジエン、ペンタジエン、ヘキサジエンなどに代表される共役ジエン化合物などが挙げられる。

【0030】

ベースポリマーはこれら単量体の一種、二種または三種以上からなる重合体として使用される。これらのベースポリマーでは、特にエチレン系重合体（超低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体の金属塩（Na, K, Zn系アイオノマー）、エチレン-プロピレン共重合体）およびビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物との共重合体が好適である。

【0031】

ボロン酸基およびホウ素含有基から選ばれる少なくとも一つの官能基を有する樹脂の代表的製法について説明する。この官能基を有する樹脂は、窒素雰囲気下で炭素-炭素二重結合を有する樹脂にボラン錯体およびホウ酸トリアルキルエステルを反応させることによって、ボロン酸ジアルキルエステル基を有する樹脂を得た後、水またはアルコール類を反応させることによって得ることができる。この製法において原料として末端に二重結合を有する樹脂を使用すれば、末端にボロン酸基またはホウ素含有基を有する樹脂が得られ、側鎖または主鎖に二重結合を有する樹脂を原料として使用すれば、側鎖にボロン酸基またはホウ素含有基を有する樹脂が得られる。

【0032】

原料の二重結合を有する樹脂の代表的製法としては、1) 通常のアレフィン系重合体の末端に微量に存在する二重結合を利用する方法；2) 通常のアレフィン系重合体を無酸素条件下、熱分解し、末端に二重結合を有するアレフィン系重合体を得る製法；3) アレフィン系単量体とジエン系重合体の共重合によりアレフ

イン系単量体とジエン系単量体との共重合体を得る製法；4）ビニル芳香族化合物と共役ジエン系単量体との共重合体を得る方法；などが挙げられる。

【 0 0 3 3 】

1）については、公知のオレフィン系重合体の製法を用いることができるが、特に、連鎖移動剤として水素を用いず、重合触媒としてメタロセン系重合触媒を用いる製法（例えば、DE 4 0 3 0 3 9 9）が好ましい。2）については、公知の方法（例えば、US 2 8 3 5 6 5 9，3 0 8 7 9 2 2）によりオレフィン系重合体を窒素雰囲気下や真空条件下など無酸素条件下で3 0 0℃～5 0 0℃の温度で熱分解することによって得られる。3）については公知のチーグラール系触媒を用いたオレフィン-ジエン系重合体の製法（例えば、特開昭5 0 - 4 4 2 8 1号公報、DE 3 0 2 1 2 7 3）を用いることができる。

【 0 0 3 4 】

上記1）および2）の方法で得られた二重結合を有するオレフィン系重合体を原料とすることで、末端にボロン酸基およびホウ素含有基から選ばれる少なくとも一つの官能基が結合したポリオレフィンが得られる。また、3）の方法で得られた二重結合を有するオレフィン系重合体および4）の方法で得られるビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物からなる共重合体を原料とすることで、上記官能基が側鎖に結合した樹脂が得られる。

【 0 0 3 5 】

ボラン錯体としては、ボラン-テトラヒドロフラン錯体、ボラン-ジメチルスルフィド錯体、ボラン-ピリジン錯体、ボラン-トリメチルアミン錯体、ボラン-トリエチルアミンなどが好ましく、ボラン-トリエチルアミン錯体およびボラン-トリメチルアミン錯体がより好ましい。ボラン錯体の仕込み量は、ベースポリマーの二重結合に対し、1/3～10当量が好ましい。ホウ酸トリアルキルエステルとしては、トリメチルボレート、トリエチルボレート、トリプロピルボレート、トリブチルボレートなどのホウ酸低級アルキルエステルが好ましい。ホウ酸トリアルキルエステルの仕込み量は、オレフィン系重合体の二重結合に対し、1～100当量が好ましい。溶媒は、特に使用する必要はないが、使用する場合は、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、シクロヘキサン、エチ

ルシクロヘキサン、デカリンなどの飽和炭化水素系溶媒が好ましい。

【0036】

導入する反応は、反応温度25℃～300℃、好ましくは100～250℃、反応時間1分～10時間、好ましくは5分～5時間として行うのがよい。水またはアルコール類を反応させる条件としては、通常、トルエン、キシレン、アセトン、酢酸エチルなどの有機溶媒を反応溶媒として用い、水またはメタノール、エタノール、ブタノールなどのアルコール類；エチレングリコール、1，2-プロパンジオール、1，3-プロパンジオール、ネオペンテルグリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどの多価アルコール類をボロン酸基に対し、1～100当量以上の大過剰量を用い、25℃～150℃の温度で1分～1日程度反応を行うことによって得られる。

【0037】

これらボロン酸変性樹脂のなかでも、EVOH（成分A）と配合されるボロン酸変性樹脂としては、ポリオレフィンをベースポリマーとする樹脂が好ましく、ポリエチレンをベースポリマーとすることがより好ましい。また、EVOHとのブレンド時におけるゲル・ブツなどの発生を抑制しつつ、良好な耐衝撃性を得るためには、末端にボロン酸基およびホウ素含有基から選ばれる少なくとも一つの官能基を有する樹脂を用いることが好ましい。

【0038】

本発明の方法の適用が好ましい別の樹脂は、ポリウレタンである。ポリウレタンを、従来の通常の方法、すなわち乾燥状態のEVOHと溶融混練する方法により配合すると、押出機内で増粘斑が発生し、ストランド切れやカットミスなどの不具合が生じる。このため、これまで押出機内でポリウレタンを溶融混練することはできなかった。しかし、含水状態のEVOHとポリウレタンとを溶融混練して含水率を調整すると、上記不具合を抑制できる。

【0039】

さらに、ポリビニルアルコール、デンプン、エチレン含有量が少ないEVOHのように熱分解温度と融点との差が小さい樹脂の場合、乾燥状態のEVOHと溶

融混練すると、ポリビニルアルコールやデンプンが押出機の中で熱分解し、発泡、着色などが発生し、安定に押出すことが困難であった。これらの樹脂は、水分の存在によって融点が低下し、比較的低温で溶融混練が可能となるため、やはり本発明の方法に適している。

【 0 0 4 0 】

成分Bは、これら例示した樹脂に限られず、例えばEVOHとは非相溶であるが、ブレンドすることによりEVOHに柔軟性を付与できるエチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体の部分ケン化物、ポリエチレン、アモルファスナイロン、6-12ナイロン、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、スチレン-イソプレンブロック共重合体などを用いることもできる。

【 0 0 4 1 】

成分Bは、融点および流動開始温度の少なくとも一方が170℃以下であることが好ましい。押出機内の温度で溶融状態となり、含水状態のEVOHに対して良好な分散性を示すからである。融点および流動開始温度が170℃を超えると、押出機内で未溶融部分が発生し、均一な分散状態が得られず、成形不良または外観不良を誘発する場合がある。

【 0 0 4 2 】

ここで、流動開始温度とは、フローテスタ（定荷重押し出し形細管式レオメータ）を使用し、試験時間の経過と共に昇温しながら試料の流動性を連続的に測定し、試料の固体域よりゴム弾性域を経て流動域に到達したときの温度である。

【 0 0 4 3 】

EVOH100重量部に対する成分Bの配合量は、0.01～200重量部が好適である。成分Bが樹脂である場合は、1～200重量部が好適であり、5～100重量部がさらに好適である。樹脂の配合量が1重量%未満であると、樹脂配合の効果の発現が十分に得られない場合が多い。具体的には、ボロン酸変性樹脂の場合には柔軟性が十分に向上せず、ポリビニルアルコールやデンプンの場合には易崩壊性が十分に得られない場合が多い。一方、樹脂の配合量が200重量部を超えると、ガスバリア性が不十分となる場合が多い。成分Bが酸化防止剤である場合は、配合量の好適範囲は0.01～5重量部である。0.01重量部未

満であると酸化防止効果が発現しにくく、5重量部を超えると成形品から酸化防止剤がブリードアウトしたり、押出機への噛み込み性が悪化したりする場合がある。

【0044】

以下、図1を参照して押出機内でのEVOHの溶融および混練についてさらに具体的に説明する。図1には、本発明の一実施形態の説明を容易にするために、2軸押出機のシリンダとその内部に配置されるスクリーとを並べて示す。まず、ここで説明する形態では、2軸押出機の原料供給部1から含水状態のEVOH（成分A）と成分Bとが供給される。

【0045】

成分Aと成分Bの押出機への投入は、成分Aと成分Bとを予めドライブレンドして押出機のホッパーへ投入してもよく、成分Aと成分Bとをホッパーに同時投入してもよく、成分Aおよび成分Bを2台のフィーダーにより別々に投入してもよい。これらの中では、2台のフィーダーにより成分Aおよび成分Bをそれぞれフィードする方法が定量的な投入に優れ、品質のバラツキを低減する点で優れている。なお、ホッパーへ投入する際の各成分の形状は、ペレット、粉体（クラム状も含む）などであればよく特定形状に限定されない。

【0046】

押出機内において含水状態で加熱されて溶融ないし半溶融状態となったEVOH樹脂組成物は、フルフライトスクリー部7aによって前方（図示右方向）へと送られ、脱液部2において過剰の水分が絞られる。次いで、EVOHは、逆フライトスクリー部8aで混合されてから、フルフライトスクリー部7bに送られる。ベント口3から水蒸気が放出されて押出機内の圧力とともに樹脂の含水率がさらに調整される。

【0047】

引き続いて、EVOH樹脂組成物は、逆フライトスクリー部8bに送られ、必要に応じて、微量成分添加部4から供給される成分C（例えば、カルボン酸、ホウ素化合物、リン酸化合物、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも1種）と溶融混練される。脱液されてはいるが、添加剤と混練

されるEVOHは依然として含水状態にある。なお、EVOHの温度は、さらに後段の最終のフルフライトスクリー部7cに配置された温度センサー5により測定した温度に基づいて制御される。

【0048】

EVOHとしては、エチレンービニルエステル共重合体をケン化して得たものを用いればよい。エチレン含有量は、通常3～70モル%が好適であるが、ガスバリア性と溶融成形性に優れた成形物を得るという観点からは、エチレン含有量は、10～60モル%、さらに20～55モル%、特に25～55モル%が好ましい。EVOHにおけるビニルエステル成分のケン化度は、通常80～100モル%が好適であるが、ガスバリア性に優れた成形物を得るという観点からは、95モル%以上、特に99モル%以上が好ましい。

【0049】

一方、エチレン含有量3～20モル%のEVOHは、水溶性を付与したEVOHとして好適に用いられる。このEVOHを含む水溶液はバリア性、塗膜成形性に優れ、コート材料として用いることができる。また、ケン化度80～95モル%のEVOHは、溶融成形性を改善するために好適に用いられる。このEVOHは単独で用いてもよいが、ケン化度が99モル%を超えるEVOHとブレンドして用いることもできる。

【0050】

エチレン含有量3～20モル%のEVOHおよびケン化度80～95モル%のEVOHは、いずれも、単にEVOHのメタノール溶液を凝固浴にストランド状に押し出したのでは、安定した形状のペレットとして析出させることが困難である。しかし、本発明を適用すれば、上記EVOHについても、ペレットを安定して製造し、かつEVOHに添加する配合する樹脂を均一化できる。

【0051】

なお、EVOHのエチレン含有量が3モル%未満では溶融成形性が悪く、耐水性、耐熱水性、高湿度下でのガスバリア性が低下するおそれがある。一方、70モル%を超える場合は、バリア性や印刷適性などが不足する場合がある。また、ケン化度が80モル%未満では、バリア性、耐着色性、耐湿性が十分に得られな

い。

【 0 0 5 2 】

押出機に投入するEVOHの含水率は、0.5重量%以上であればよいが、5重量%以上、さらに7重量%以上が好ましい。乾燥状態のEVOHの融点よりも低い温度でEVOHを溶融できるからである。こうして、押出機内におけるEVOHの熱劣化などを抑制できる。一方、押出機に投入するEVOHの含水率は、70重量%以下であればよいが、60重量%以下、さらに50重量%以下が好ましい。含水率が70重量%を超えると、EVOH樹脂組成物において、樹脂と樹脂に含有される水とが相分離を起こしやすくなる。水が相分離を起こすと、樹脂表面が濡れ状態となって摩擦が大きくなるため、押出機ホッパー内でブリッジが発生しやすくなり、ペレットの生産性に悪影響を及ぼすおそれもある。

【 0 0 5 3 】

押出機に投入する前にEVOHの含水率を調整する方法は、特に限定されない。含水率を上げるためには、樹脂に水をスプレーする方法、樹脂を水中に浸漬させる方法、樹脂を水蒸気と接触させる方法などを採用すればよい。一方、含水率を下げるためには、各種の乾燥方法を用いればよく、例えば、流動式熱風乾燥機、静置式熱風乾燥機を用いて乾燥する方法を採用すればよい。ただし、乾燥斑を低減するという観点からは流動式熱風乾燥機を使用することが好ましい。なお、熱劣化を抑制するために、乾燥温度は120℃以下が好適である。

【 0 0 5 4 】

EVOHは、凝固浴中に析出させたストランドをカットして得られるペレットが好適であるが、上記のようにEVOHの形状は特に限定されず、EVOHのペーストが不定形に凝固したクラム状析出物などを用いてもよい。EVOHのペーストを直接押出機に投入しても構わない。

【 0 0 5 5 】

押出機内における洗浄により、EVOHからケン化触媒残渣を除去することもできる。具体的には、押出機の少なくとも1箇所から洗浄液を注入して、EVOHを洗浄し、注入部よりも下流側の少なくとも1箇所から洗浄液を排出すればよい。従来は、樹脂ペレットを固体状態のまま洗浄容器に入れて洗浄液と接触させ

ることにより、ペレット内部からの拡散に頼ってケン化触媒残渣を抽出していた。しかし、押出機内において同時に洗浄を行うと、効率良くかつ省スペースで洗浄できる。

【 0 0 5 6 】

押出機に供給するEVOHに含まれるケン化触媒残渣は、典型的には、アルカリ金属イオンである。そして、このアルカリ金属イオンの含有量が金属換算で0.1～5重量%の範囲である場合に、押出機内における上記洗浄方法を適用すると大きな効果が得られる。含有量が0.1重量%未満では、従来の洗浄方法を適用した場合と大差はなく、逆に5重量%を超えると、十分な洗浄を行うためにはスクリュウ長さ(L)／スクリュウ径(D)の大きい押出機が必要となってコストアップとなる。上記含有量は、0.2重量%以上、特に0.5重量%以上が好適であり、さらに、4重量%以下、特に3重量%以下が好適である。

【 0 0 5 7 】

なお、洗浄後のEVOHに含まれるアルカリ金属イオンは、金属換算で0.05重量%以下、さらに0.04重量%以下、特に0.03重量%以下が好適である。0.05重量%を超えてアルカリイオン金属イオンが残留すると、EVOHの熱安定性が劣化することがある。

【 0 0 5 8 】

この場合に使用される洗浄液は、ケン化触媒残渣を除去できるものであれば特に限定されず、例えば水を用いることもできるが、25℃におけるpKaが3.5以上の酸の水溶液が好適である。上記pKaが3.5未満の酸の水溶液を用いると、EVOHの耐着色性や層間接着性が十分に得られない場合がある。pKaが3.5以上の酸としては、カルボン酸、特に酢酸が好適である。酢酸水溶液における酢酸濃度は、0.01～10g／リットル、特に0.1～2g／リットルが好ましい。また、洗浄液の注入量は、EVOH1kgあたり0.1～100リットル程度が好適である。

【 0 0 5 9 】

洗浄液の注入方法は、押出機に注入できれば特に限定されず、例えばプランジャーポンプなどを用いて圧入すればよい。洗浄液の排出方法は、注入部よりも下

流側において押出機から液体を排出できれば特に限定されず、例えば脱水スリットや脱水孔を用いればよい。こうして洗浄液の排出とともに樹脂の含水率が調整される。なお、複数の注入部、複数の脱液部を配置しても構わない。

【 0 0 6 0 】

脱水スリットや脱水孔であれば、液体、気体のいずれであっても排出可能であって、含水率が高い樹脂から効率的に水分を除去できる。これに対し、ベント口（減圧下に水蒸気を除去する真空ベント、常圧下に水蒸気を除去するオープンベント）は、一般に水蒸気しか排出できない。また、ベント口に付着した樹脂が劣化して押出機内に混入する可能性にも配慮する必要がある。なお、脱水孔からは溶融樹脂がはみ出ることがあるため、かかる観点からは脱水スリットがより好適である。脱水スリットとしては、ウェッジワイヤー式脱水スリット、スクリーンメッシュ式脱水スリットなどが挙げられる。

【 0 0 6 1 】

上記に例示した脱水手段は、単独で用いてもよいが、同一種類のものを複数用いてもよく、あるいは異なる種類のものを組み合わせて用いてもよい。例えば、含水率の多い樹脂から脱水スリットを用いて水を除去し、その下流側でベント口からさらに水蒸気を除去してもよい。

【 0 0 6 2 】

こうして、洗浄、脱水および／または脱気の各工程を行った後、押出機内において、カルボン酸、ホウ素化合物、リン酸化合物、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩から選ばれる添加剤を、配合するとよい。添加剤は、単独で添加してもよいことは勿論であるが、実施態様に応じて選択した複数種を添加することにより、EVOHの各種性能を改善することが好ましい。

【 0 0 6 3 】

EVOHにカルボン酸を添加すると、熱安定性を改善できる。カルボン酸としては、25℃における pK_a が3.5以上であるものが好適である。上記 pK_a が3.5未満のカルボン酸を添加すると、EVOH樹脂組成物の pH の制御が困難となって、耐着色性や層間接着性が十分に得られない場合がある。カルボン酸としては、シュウ酸、コハク酸、安息香酸、クエン酸、酢酸、乳酸などが例示で

きるが、コストなどを考慮すると、酢酸または乳酸が好ましい。

【 0 0 6 4 】

カルボン酸の含有量は、乾燥したEVOH樹脂組成物ペレットにおいて、10～5000ppmが好ましい。カルボン酸の含有量が10ppm未満であると、溶融成形時の耐着色性が十分に得られないことがあり、逆に5000ppmを超えると、層間接着性が不十分となるおそれがある。カルボン酸の含有量の下限は好適には30ppm以上、さらに好適には50ppm以上である。一方、カルボン酸の含有量の上限は好適には1000ppm以下であり、さらに好適には500ppm以下である。

【 0 0 6 5 】

EVOHにリン酸化合物を添加すると、熱安定性を改善できる。乾燥EVOH樹脂組成物ペレット中のリン酸化合物の含有量は、リン酸根換算で1～1000ppmが好ましい。リン酸化合物を適切な範囲で添加することにより、成形体の着色やゲル・ブツの発生を抑制することが可能となる。リン酸化合物の添加による上記改善効果は、EVOH樹脂組成物ペレットを用いたロングラン成形時および成形物の回収時に特に顕著となる。リン酸化合物としては、リン酸、亜リン酸などの各種の酸やその塩などが例示できるが、これらに限定されない。リン酸塩は、第1リン酸塩、第2リン酸塩、第3リン酸塩のいずれの形で含まれていてもよく、そのカチオン種も特に限定されないが、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩であることが好ましい。中でも、リン酸2水素ナトリウム、リン酸2水素カリウム、リン酸水素2ナトリウム、リン酸水素2カリウムとしてリン酸化合物を添加することが好ましい。

【 0 0 6 6 】

乾燥EVOH樹脂組成物ペレット中のリン酸化合物の含有量は、リン酸根換算で表示して、10ppm以上、特に30ppm以上がより好ましく、さらに500ppm以下、特に300ppm以下がより好ましい。かかる範囲のリン酸化合物を含有させると、より着色が少なく、よりゲル化しにくいペレットを得ることができる。なお、リン酸化合物の含有量が1ppm未満であると、溶融成形時の着色抑制効果が十分に得られないことがある。特に、熱履歴を重ねるときにその

傾向が顕著となるために、ペレットを成形して得られた成形体が、回収性に乏しいものとなる場合がある。一方、リン酸化合物の含有量が 1 0 0 0 p p m を超えると成形体のゲル・ブツが発生しやすくなる。

【 0 0 6 7 】

E V O H にホウ素化合物を添加すると、E V O H の熱安定性や機械的性質を向上させることができる。これは、E V O H とホウ素化合物との間にキレート化合物が生成するためであると考えられる。ホウ素化合物としては、ホウ酸類、ホウ酸エステル、ホウ酸塩、水素化ホウ素類などが挙げられるが、これらに限定されない。ホウ酸類としては、オルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸などが挙げられ、ホウ酸エステルとしては、ホウ酸トリエチル、ホウ酸トリメチルなどが挙げられ、ホウ酸塩としては上記各種ホウ酸類のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、ホウ砂などが挙げられる。これら化合物の中では、オルトホウ酸（以下、単に「ホウ酸」と称する）が好適である。

【 0 0 6 8 】

乾燥 E V O H 樹脂組成物ペレット中のホウ素化合物の含有量は、ホウ素換算で 1 0 ~ 2 0 0 0 p p m 、さらに 5 0 ~ 1 0 0 0 p p m が好ましい。1 0 p p m 未満ではホウ素化合物を添加することによる熱安定性の改善効果が十分に得られないことがあり、2 0 0 0 p p m を超えるとゲル化しやすく、成形性不良となるおそれがある。

【 0 0 6 9 】

E V O H にアルカリ金属塩を添加すると、層間接着性や相容性を効果的に改善できる。乾燥 E V O H 樹脂組成物ペレット中のアルカリ金属塩の含有量は、アルカリ金属元素換算で 5 ~ 5 0 0 0 p p m 、さらに 2 0 ~ 1 0 0 0 p p m 、特に 3 0 ~ 7 5 0 p p m が好ましい。アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどが挙げられ、アルカリ金属塩としては、一価金属の脂肪族カルボン酸塩、芳香族カルボン酸塩、磷酸塩、金属錯体などが挙げられる。例えば、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、磷酸ナトリウム、磷酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、エチレンジアミン四酢酸のナトリウム塩などが挙げられる。中でも酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、磷酸ナトリウムが好適であ

る。

【0070】

EVOHにアルカリ土類金属塩を添加すると、耐着色性の改善効果が若干低下するものの、ペレットの溶融成形時において、熱劣化した樹脂の成形機のダイへの付着量を低減することが可能となる。アルカリ土類金属塩としては、特に限定されないが、マグネシウム塩、カルシウム塩、バリウム塩、ベリリウム塩などが挙げられ、マグネシウム塩およびカルシウム塩が好適である。アルカリ土類金属塩のアニオン種は、特に限定されないが、酢酸アニオンやリン酸アニオンが好適である。

【0071】

乾燥EVOH樹脂組成物ペレット中のアルカリ土類金属塩の含有量は、同金属換算で10～1000ppm、さらに20～500ppmが好適である。アルカリ土類金属の含有量が10ppm未満の場合はロングラン性の改善効果が不十分となることがあり、1000ppmを超えると樹脂溶融時の着色を十分に抑制できないことがある。

【0072】

押出機内において、カルボン酸など上記添加剤を配合すると、これらの添加剤を均一に混練できる。こうして、溶融成形時の押出機のモータートルクおよびそのトルク変動が小さい方法により、押出安定性、耐着色性およびロングラン性に優れ、ゲル・ブツの発生およびダイ付着量が少ないEVOH樹脂組成物ペレットを得ることができる。また、上記の添加剤は、EVOHが含水かつ溶融状態となっている位置へと供給すると、上記効果が十分に得られる。また、押出機の混練部に供給すると、添加剤がより均一に配合されやすくなる。

【0073】

カルボン酸など上記添加剤の添加方法は特に限定されない。押出機内に乾燥粉末として添加する方法、溶媒を含浸させたペースト状で添加する方法、液体に懸濁させた状態で添加する方法、溶媒に溶解させて溶液として添加する方法などが例示されるが、添加量の制御や、EVOH中に添加剤を均質に分散させる観点からは、添加剤を溶媒に溶解させた溶液として添加する方法が特に好ましい。この

場合、溶媒は特に限定されないが、添加剤の溶解性、コスト的なメリット、取り扱いの容易性、作業環境の安全性などを考慮すると、水（水溶液）が好適である。また、上記添加剤は、押出機の 1 箇所から添加してもよいが、2 箇所以上から添加しても構わない。溶液の注入方法は、洗浄液と同様、特に限定されない。

【 0 0 7 4 】

EVOH に対して、上記カルボン酸などの添加剤を溶液として添加する際には、EVOH の乾燥重量 1 0 0 重量部に対して、溶液の添加量の下限は 1 重量部以上、さらに 3 重量部以上、特に 5 重量部以上が好ましい。また、溶液の添加量の上限は、EVOH の乾燥重量 1 0 0 重量部に対して、5 0 重量部以下、さらに 3 0 重量部以下、特に 2 0 重量部以下が好ましい。溶液の添加量を 1 重量部未満とすると、一般に、溶液の濃度が高くなって添加剤の分散性の改善効果が十分に得られないことがある。一方、溶液の添加量を 5 0 重量部よりも大きくすると、EVOH の含水率の制御が困難となることがあり、押出機内で樹脂と樹脂に含有される水とが相分離しやすくなる。

【 0 0 7 5 】

従来から EVOH を処理溶液に浸漬させる処理方法は知られていたが、このような方法では、EVOH のクラム状析出物などについては良好な品質の製品を得ることが困難であった。しかし、押出機内で配合すると、かかる形態の EVOH についてもカルボン酸などの添加剤を均質に添加することが可能となり、安定した品質の EVOH 樹脂組成物ペレットを得ることができる。

【 0 0 7 6 】

上記記載のように、押出機内における樹脂温度は、好ましくは 7 0 ~ 1 7 0 ℃ である。樹脂温度が 7 0 ℃ 未満の場合は、EVOH が完全に溶融しない場合がある。また、カルボン酸など各種添加剤は、溶融状態の EVOH に配合したほうが分散性の改善効果が高くなる。樹脂温度は、8 0 ℃ 以上、特に 9 0 ℃ 以上が好適である。一方、樹脂温度が 1 7 0 ℃ を超えると、EVOH が熱劣化を受けやすくなる。かかる観点から、樹脂温度は、1 5 0 ℃ 以下、さらに 1 3 0 ℃ 以下が好適である。樹脂温度の調整方法は、特に限定されないが、押出機内シリンダの温度を適切に設定する方法が好ましい。

【0077】

なお、樹脂温度は、押出機シリンダに設置した温度センサーにより測定した温度を適用して判断すればよい。温度センサーの設置場所は、押出機先端部吐出口近傍が適当である。

【0078】

押出機吐出直後のEVOH樹脂組成物の含水率は5～40重量%、特に5～35重量%が好ましい。押出機吐出直後のEVOH樹脂組成物の含水率が40重量%を超えると、樹脂と樹脂に含有される水とが相分離を起こしやすくなる。相分離が生じると押出機吐出後のストランドが発泡しやすくなる。一方、押出機吐出直後のEVOH組成物の含水率が5重量%未満であると、押出機内において加熱によるEVOHの劣化を抑制する効果が不十分となって、EVOHペレットの耐着色性が十分に得られない場合がある。含水率は、押出機への水（洗浄液などに含まれる水を含む）の供給量、あるいは押出機からの水の排出量を制御して調整すればよい。

【0079】

押出機から吐出されたEVOH樹脂組成物をペレット化する方法は、特に限定されないが、樹脂組成物をダイからストランド状に凝固浴中に押し出し、適切な長さにカットするとよい。ペレットの取り扱いを容易にするために、ダイの口径は2～5mmφ（φは直径。以下同じ）が好適であり、ストランドは1～5mm程度の長さでカットするとよい。

【0080】

得られたペレットは、通常、乾燥工程に供される。乾燥後のEVOH樹脂組成物ペレットの含水率は、1重量%以下、さらに0.5重量%とすることが好ましい。乾燥方法は特に限定されないが、静置乾燥法、流動乾燥法などが好適であり、幾つかの乾燥方法を組み合わせた多段階の乾燥工程を適用してもよい。中でも、まず流動乾燥法で乾燥し、引き続いて静置乾燥法で乾燥する方法が好ましい。

【0081】

EVOH樹脂組成物ペレットを単に処理液に浸漬して処理すると、処理後のEVOHの含水率は、通常、40～70重量%程度にまで至る。しかし、本発明の

ように、EVOHを押出機で熔融し、この押出機内で必要な処理剤を添加することとすると、押出機吐出直後のEVOH樹脂組成物の含水率を容易に調整できる。EVOH樹脂組成物における含水率は、好ましくは5～40重量%である。このような含水率の小さいペレットを用いると、乾燥工程におけるエネルギー消費を削減することもできる。

【0082】

含水率が40重量%を超えるペレットは、乾燥温度を100℃以上にとすると、ペレット同士の融着が発生することがある。この点においても、押出機内での添加物の配合は有利である。

【0083】

上記方法により得られたEVOH樹脂組成物ペレットに、重合度、エチレン含有率およびケン化度の異なるEVOHをブレンドし熔融成形することも可能である。また、このペレットに他の各種可塑剤、安定剤、界面活性剤、色剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、乾燥剤、架橋剤、金属塩、充填剤、各種繊維等の補強剤などを適量添加することも可能である。上記EVOH樹脂組成物ペレットは、押出機のモータートルクおよびそのトルク変動が小さく、押出安定性に優れているため、実施態様によっては滑剤の使用量を大幅に低減すること、あるいは滑剤を使用しないことを可能とする。

【0084】

EVOH以外の熱可塑性樹脂を、本発明の目的を阻害しない範囲で適量配合することも可能である。熱可塑性樹脂としては各種ポリオレフィン（ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレンと炭素数4以上の α -オレフィンとの共重合体、ポリオレフィンと無水マレイン酸との共重合体、エチレン-ビニルエステル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、またはこれらを不飽和カルボン酸またはその誘導体でグラフト変性した変性ポリオレフィンなど）、各種ナイロン（ナイロン-6、ナイロン-6,6、ナイロン-6/6,6共重合体など）、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン、ポリアセタールおよび変性ポリビニルアルコー

ル樹脂などが用いられる。

【 0 0 8 5 】

得られたEVOH樹脂組成物ペレットは、溶融成形によりフィルム、シート、容器、パイプ、繊維など、各種の成形体に成形される。これらの成形体は、再使用の目的で粉碎し再度成形してもよい。また、フィルム、シート、繊維などを一軸または二軸延伸することも可能である。溶融成形法としては、押出成形、インフレーション押出、ブロー成形、溶融紡糸、射出成形などを適用できる。溶融温度は、共重合体の融点などにより適宜選択すればよいが、150～270℃程度が好ましい。

【 0 0 8 6 】

上記EVOH樹脂組成物ペレットは、フィルム、シートなどとして成形し、他の層との多層構造体として実用に供してもよい。多層構造体としては、特に限定されないが、EVOH樹脂組成物をE、接着性樹脂をAd、熱可塑性樹脂をTで表わすと、E/Ad/T、T/Ad/E/Ad/Tなどが挙げられる。各層は、単層であってもよいし、多層であってもよい。

【 0 0 8 7 】

上記多層構造体は、そのまま各種の形状へと成形してもよいが、物性を改善するために延伸処理を施してもよい。延伸処理を施すと、破断、ピンホール、延伸ムラ、デラミなどが生じない延伸フィルム、延伸シートなどとすることができる。延伸は、一軸延伸、二軸延伸のいずれであってもよく、一般には、できるだけ高倍率の延伸を行ったほうが物性的に良好となる。延伸方法としては、ロール延伸法、テンター延伸法、チューブラー延伸法、延伸ブロー法などの他、深絞成形、真空成形などのうち延伸倍率の高いものを採用してもよい。二軸延伸の場合は、同時二軸延伸方式、逐次二軸延伸方式のいずれを適用してもよい。延伸温度は、例えば80～170℃、好ましくは100～160℃である。

【 0 0 8 8 】

延伸が終了した後、熱固定を行うとよい。熱固定は、従来から行われてきた方法により実施すればよく、例えば、延伸フィルムを緊張状態を保ちながら80～170℃、好ましくは100～160℃で2～600秒間程度処理すればよい。

得られた延伸フィルムは、必要に応じ、冷却処理、印刷処理、ドライラミネート処理、溶液または溶融コート処理、製袋加工、箱加工、チューブ加工、スプリット加工などを行ってもよい。

【 0 0 8 9 】

【実施例】

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。なお、水はすべてイオン交換水を使用した。各特性の評価方法は下記のとおりである。

【 0 0 9 0 】

(1) 含水率の測定

試料とする含水EVOH 20 gを良く乾燥した秤量ビンに取り、熱風乾燥機で120℃、24時間乾燥し、乾燥前と乾燥後のEVOHの重量変化から、下記式を用いてEVOHの含水率を求めた。

【 0 0 9 1 】

$$\text{含水率 (重量\%)} = \{ (\text{乾燥前重量} - \text{乾燥後重量}) / \text{乾燥前重量} \} \times 100$$

【 0 0 9 2 】

(2) 添加した微量成分の定量

以下に示す方法に従って、定量を行った。なお、以下の「乾燥チップ」とは、押出機内でカルボン酸、ホウ素化合物、リン酸化合物、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも1種を添加されたEVOH樹脂組成物ペレットを、流動式熱風乾燥機を用いて100℃で15時間乾燥し、引き続いて静置式熱風乾燥機を用いて100℃で15時間乾燥を行って得られたものである。

【 0 0 9 3 】

(2-a) 酢酸含有量の定量

試料とする乾燥チップ20 gを水100 mlに投入し、95℃で6時間加熱抽出した。抽出液にフェノールフタレインを指示薬として1/50規定のNaOHで中和滴定し、酢酸含有量を定量した。

【 0 0 9 4 】

(2-b) Na、K、Mg イオンの定量

試料とする乾燥チップ 10 g を 0.01 規定の塩酸水溶液 50 ml に投入し、95℃で6時間攪拌した。攪拌後の水溶液をイオンクロマトグラフィーを用いて定量分析し、Na、K、Mg イオンの量を定量した。カラムは、(株)横河電機製「ICS-C25」を使用し、溶離液は 5.0 mM の酒石酸と 1.0 mM の 2,6-ピリジンジカルボン酸を含む水溶液とした。なお、定量に際してはそれぞれ塩化ナトリウム水溶液、塩化カリウム水溶液および塩化マグネシウム水溶液で作成した検量線を用いた。こうして得られた Na、K、Mg イオンの量から、乾燥チップ中のアルカリ金属塩の量およびアルカリ土類金属の量を金属換算の量で得た。

【0095】

(2-c) ホウ素化合物の定量

試料とするチップに Na_2CO_3 水溶液を加え、白金るつぼで 600℃で灰化させた。得られたサンプルに塩酸を加えて溶解し、ICP 発光分光分析法によりホウ素化合物の含有量をホウ素換算で定量した。

【0096】

(2-d) リン酸イオンの定量

試料とする乾燥チップ 10 g を 0.01 規定の塩酸水溶液 50 ml に投入し、95℃で6時間攪拌した。攪拌後の水溶液をイオンクロマトグラフィーを用いて定量分析し、リン酸イオンの量を定量した。カラムは、(株)横河電機製「ICS-A23」を使用し、溶離液は 2.5 mM の炭酸ナトリウムと 1.0 mM の炭酸水素ナトリウムを含む水溶液とした。なお、定量に際してはリン酸水溶液で作成した検量線を用いた。こうして得られたリン酸イオンの量から、リン化合物の含有量をリン酸根換算で得た。

【0097】

(3) 流動開始温度の測定方法

フローテスト (定荷重押出形細管式レオメータ) を使用し、試験時間の経過と共に昇温しながら試料の流動性を連続的に測定し、下記方法により付属の解析ソフトで流動開始温度を求めた。

【0098】

装置：島津フローテスターCFT-500D/100D（島津製作所製）

形式：定荷重押出式

試験法：昇温法

初期温度：100℃

昇温速度：5℃/分

ダイ：1mmφ×10mm

測定荷重：100kg

測定位置：0～15mm

解析ソフト：CFT-500D形/100Dパソコンソフトウェア

操作：サンプルを2g取り、シリンダー内に投入する。サンプル投入後、6分間予熱し、測定を開始する。3℃毎にストローク（ピストン位置）を測定し、温度-ピストン押出ストローク曲線を作成する。

流動開始温度算出方法（1/2法）：温度-ピストン押し出しストローク曲線（流動曲線）において、流出終了点（ S_{max} ）と最低点（ S_{min} ）の差の1/2を求め（ $X = (S_{max} - S_{min}) / 2$ ）、 X と S_{min} を加えた温度を流動開始温度とした。

なお、融点は、JIS K7122に準じて測定した。

【0099】

（4）メルトインデックス（MI）

ASTM-D1238に準じ、メルトインデクサーを使用し、温度190℃、荷重2160gの条件にて測定した。

【0100】

（実施例1）

エチレン44モル%、ケン化度99.5モル%、含水率50重量%のEVOHペレット（成分A）とともに、成分Bとしてポリウレタンペレット（株式会社クラレ製「クラミロンU1780」）を準備した。成分AおよびBを、図1に示したと同様の構造を有する二軸押出機の原料供給部1から投入し、脱液部（脱液スリット）2から過剰水を、ベント口3から過剰水蒸気をそれぞれ導出し、微量成

分添加部 4 より酢酸／リン酸二水素カリウム／酢酸ナトリウム／酢酸マグネシウムを溶解させた水溶液を添加した。

【 0 1 0 1 】

EVOHペレットの単位時間当たりの投入量は10kg／時（含有する水の重量を含む）、ポリウレタンの単位時間当たりの投入量は2kg／時、微量成分を添加する処理液の投入量は、0.25L／時とした。処理液における各微量成分の濃度は、酢酸5g／L、リン酸二水素カリウム2.8g／L、酢酸ナトリウム9.2g／L、酢酸マグネシウム6g／Lであった。

【 0 1 0 2 】

二軸押出機の仕様を以下に示す（構成は図1と同様）。

| | |
|----------|----------|
| 形式 | 二軸押出機 |
| L／D | 45.5 |
| 口径 | 30mmφ |
| スクリー | 同方向完全噛合型 |
| 回転数 | 300rpm |
| モーター容量 | DC22KW |
| ヒーター | 13分割タイプ |
| ダイホール数 | 5穴(3mmφ) |
| 押出機内樹脂温度 | 140℃ |
| 引取り速度 | 5m／分 |

【 0 1 0 3 】

ダイより吐出するストランドを水槽中で冷却し、ファンカッター（星プラスチック社製「FC-108S-1」）を使用して、ペレット化した。ストランド切れ、カットミスなども発生せず、安定した形状のペレットを得ることができた。押出機吐出後の樹脂組成物ペレットの含水率は、15重量％であった。

【 0 1 0 4 】

得られた樹脂組成物ペレットを流動乾燥機を用いて100℃で25時間乾燥し、引き続き静置乾燥機を用いて100℃で15時間乾燥した。乾燥後のEVOH樹脂組成物ペレットを分析したところ、含水率は0.1重量％、酢酸の含有量は

2 0 0 p p m、リン酸化合物の含有量はリン酸根換算で 6 0 p p m、アルカリ金属塩の含有量はカリウム換算で 2 0 p p m、ナトリウム換算で 8 0 p p m、アルカリ土類金属塩の含有量はマグネシウム換算で 3 0 p p mであった。

【 0 1 0 5 】

以上の結果をまとめて表 1 ～表 4 に示す。

【 0 1 0 6 】

(実施例 2)

EVOH を成分 B とし、実施例 1 と同様にして EVOH 樹脂組成物ペレットを得た。成分 B とした EVOH は、重合度 5 0 0、エチレン含有量 9 モル%、ケン化度 9 8 モル%、含水率 5 重量%のものを使用した。実施例 1 と同様、ストランドの安定性、ペレットの形状とも良好であった。押出条件、処理液組成、ペレットの分析結果などの詳細を、表 1 ～表 4 に示す。

【 0 1 0 7 】

(実施例 3)

低密度ポリエチレン (LDPE) を成分 B とし、実施例 1 と同様にして EVOH 樹脂組成物ペレットを得た。低密度ポリエチレンは、日本ポリケム株式会社製「ノバテック」(商品名) LJ 9 0 0 N を使用した。実施例 1 と同様、ストランドの安定性、ペレットの形状とも良好であった。押出条件、処理液組成、ペレットの分析結果などの詳細を、表 1 ～表 4 に示す。

【 0 1 0 8 】

(実施例 4 ～ 6)

ボロン酸基含有熱可塑性樹脂を成分 B とし、実施例 1 と同様にして EVOH 樹脂組成物ペレットを得た。

【 0 1 0 9 】

ボロン酸基含有熱可塑性樹脂の製造方法を以下に示す。まず、超低密度ポリエチレン (VLDPE、住友化学製「エクセレン」(商品名) EUL 4 3 0) を、投入口を 1 L / 分の窒素で置換しながら 1 3 k g / 時の速度で二軸押出機に供給した。次に、液体フィーダー 1 よりボランートリエチルアミン錯体とホウ酸 1, 3 - ブタンジオールエステルの混合液 (ボランートリエチルアミン錯体 (TEA

B) /ホウ酸1, 3-ブタンジオールエステル(BBD) = 29/71、重量比)を0.6kg/時の速度で、液体フィーダー2より1, 3-ブタンジオールを0.5kg/時の速度で供給し、連続的に混練した。混練の間、ベント1およびベント2のゲージが約20mmHgを示すように圧力を調節した。その結果、吐出口から13kg/時の速度で、ボロン酸1, 3-ブタンジオールエステル基を含有する超低密度ポリエチレン(BR-VLDPE)を得た。

【0110】

このBR-VLDPEは、官能基量 $47\mu\text{mol/g}$ 、二重結合量 $0\mu\text{mol/g}$ およびメルトインデックス(MI) $4\text{g}/10\text{min}$ (190°C , 2160g)であった。

【0111】

なお、反応に使用した二軸押出機の構成、運転条件は下記のとおりである。

同方向二軸押出機TEM-35B(東芝機械製)

スクリュー径 : $37\text{mm}\phi$

L/D : 52(15ブロック)

液体フィーダー : C3(液体フィーダー1)、C11(液体フィーダー2)

ベント位置 : C6、C14

スクリュー構成 : C5-C6間, C10-C11間およびC12の位置にシールリングを使用

温度設定 : C1 水冷

C2~C3 200°C

C4~C15 250°C

ダイ 250°C

スクリュー回転数 : 400rpm

【0112】

BR-VLDPEを用いた場合も、ストランドの安定性、得られたペレットの形状は良好であった。押出条件、処理液組成、ペレットの分析結果などの詳細を、表1~表4に示す。

【0113】

(比較例1)

エチレン含有量44モル%のエチレン-酢酸ビニル共重合体の45%メタノール溶液をケン化反応器に仕込み、苛性ソーダ/メタノール溶液(80g/L)を共重合体中の酢酸ビニル成分に対し、0.4当量となるように添加し、メタノールを添加して共重合体濃度が20%になるように調整した。60℃に昇温し反応器内に窒素ガスを吹き込みながら約4時間反応させた。4時間後、酢酸で中和し反応を停止させ、エチレン含有量44モル%、ケン化度99.5%のEVOHのメタノール溶液を得た。

【0114】

当該EVOH溶液を円形の開口部を有する金板から水中に押し出してストランド析出させ、切断することで直径約3mm、長さ約5mmのペレットを得た。得られたペレットは遠心分離機で脱液しさらに大量の水を加え脱液する操作を繰り返した。

【0115】

こうして得られたEVOHペレット(含水率55重量%)3.5kgを、酢酸濃度0.4g/L、リン酸二水素カリウム濃度0.1g/L、酢酸ナトリウム濃度0.4g/L、酢酸マグネシウム濃度0.3g/Lである水溶液6Lに室温で6時間浸漬した。浸漬後、脱液し、含水率55重量%のEVOHペレットを得た。さらに、このペレットを流動乾燥機に投入し、80℃で15時間、続いて静置乾燥機を用いて100℃で24時間乾燥を行い、含水率0.3重量%のEVOHペレットを得た。得られたEVOHペレットは、酢酸300ppm、リン酸化合物はリン酸根換算で100ppm、アルカリ金属塩はカリウム換算で40ppm、ナトリウム換算で130ppm、アルカリ土類金属はマグネシウム換算で50ppmであった。

【0116】

図1に示したと同様の構造を有する押出機の原料供給部より、上記EVOHペレットを10kg/時(含有する水の重量を含む)、実施例1で使用したポリウレタンを4kg/時で投入した。その結果、ストランド切れが多発し、安定したサンプル採取ができなかった。得られたペレットの形状は、カットミスが目立ち

不良であった。ペレットの含水率は0.1重量%であった。押出条件、処理液組成、ペレットの分析結果などの詳細を、表1～表4に示す。

【0117】

(比較例2)

実施例4で作製したボロン酸基含有熱可塑性樹脂BR-VLDPEを成分とし、比較例1と同様にしてEVOH樹脂組成物ペレットを得た。しかし、ストランド切れが多発し、安定したサンプル採取ができなかった。また、得られたペレットの形状は、カットミスが目立ち不良であった。押出条件、処理液組成、ペレットの分析結果などの詳細を、表1～表4に示す。

【0118】

(比較例3)

エチレン含有量44モル%のエチレン-酢酸ビニル共重合体の45%メタノール溶液をケン化反応器に仕込み、苛性ソーダ/メタノール溶液(80g/L)を共重合体中の酢酸ビニル成分に対し、0.4当量となるように添加し、メタノールを添加して共重合体濃度が20%になるように調整した。60℃に昇温し反応器内に窒素ガスを吹き込みながら約4時間反応させた。4時間後、酢酸で中和し反応を停止させ、エチレン含有量44モル%、ケン化度99.5%のEVOHのメタノール溶液を得た。

【0119】

当該EVOH溶液を円形の開口部を有する金板から水中に押し出してストランド析出させ、切断することで直径約3mm、長さ約5mmのペレットを得た。得られたペレットは遠心分離機で脱液しさらに大量の水を加え脱液する操作を繰り返した。

【0120】

こうして得られたEVOHペレット(含水率55重量%)3.5kgを、酢酸濃度0.4g/L、リン酸二水素カリウム濃度0.1g/L、酢酸ナトリウム濃度0.4g/L、酢酸マグネシウム濃度0.3g/Lである水溶液6Lに室温で6時間浸漬した。浸漬後、脱液し、含水率55重量%のEVOHペレットを得た。

【0 1 2 1】

得られたEVOHペレットを図1に示したと同様の押出機に投入し、脱液部、ベント口および微量成分添加部を密閉し、脱水、脱気および微量成分の添加を行わない以外は、実施例5と同様にEVOHとボロン酸変性樹脂をブレンドした。吐出後のストランドは発泡し、安定したサンプル採取ができなかった。押出条件、処理液組成、ペレットの分析結果などの詳細を、表1～表4に示す。

【0 1 2 2】

(表1) 押出条件

| | | 成 分 B | | 微量成分 | 樹脂 | 含水率(%) | |
|-------|---------------|---------|-------|--------|-----|--------|-----|
| | 種類 | 添加量 | 配合量 | 水溶液 | 温度 | 投入 | 吐出 |
| | | (kg/hr) | (重量部) | (L/hr) | (℃) | 前 | 直後 |
| 実施例 1 | ポリアレン(133) | 2 | 40 | 0.25 | 140 | 50 | 15 |
| 実施例 2 | EVOH (130) | 0.25 | 5 | 0.25 | 130 | 50 | 19 |
| 実施例 3 | LDPE (106) | 1 | 20 | 0.25 | 130 | 50 | 17 |
| 実施例 4 | BR-VLDPE (90) | 0.5 | 10 | 0.25 | 130 | 50 | 19 |
| 実施例 5 | BR-VLDPE (90) | 1 | 20 | 0.25 | 130 | 50 | 17 |
| 実施例 6 | BR-VLDPE (90) | 1.5 | 30 | 0.25 | 140 | 50 | 16 |
| 比較例 1 | ポリアレン(133) | 4 | 40 | — | 250 | 0.3 | 0.1 |
| 比較例 2 | BR-VLDPE (90) | 3 | 30 | — | 250 | 0.3 | 0.1 |
| 比較例 3 | BR-VLDPE (90) | 0.9 | 20 | 0.25 | 130 | 55 | 52 |

- ・樹脂種類に付した数値は、流動開始温度（ポリアレン）または融点（その他）
- ・配合量は、EVOH 100重量部に対する成分の配合量
- ・EVOH（エチレン含有量44モル%、ケン化度99.5%）の仕込量は、EVOHの揮発分込みの重量で、すべて10kg/時

【0 1 2 3】

(表 2) 処理液組成

| | 酢酸 (g/L) | ホウ酸 (g/L) | リン酸化合物 (g/L) | アルカリ金属塩 (g/L) | アルカリ土類金属塩 (g/L) |
|-------|-------------|--------------|-----------------|------------------|--------------------|
| 実施例 1 | 5 | — | 2.8 | 9.2 | 6.0 |
| 実施例 2 | 2 | 30 | 0.6 | — | — |
| 実施例 3 | 5 | — | 2.8 | 9.2 | 6.0 |
| 実施例 4 | 5 | — | 2.8 | 9.2 | 6.0 |
| 実施例 5 | 5 | — | 2.8 | 9.2 | 6.0 |
| 実施例 6 | 5 | — | 2.8 | 9.2 | 6.0 |
| 比較例 1 | 0.4 | — | 0.1 | 0.4 | 0.3 |
| 比較例 2 | 0.4 | — | 0.1 | 0.4 | 0.3 |
| 比較例 3 | 0.4 | — | 0.1 | 0.4 | 0.3 |

- ・リン酸化合物は、 KH_2PO_4
- ・アルカリ金属塩は、 NaOAc
- ・アルカリ土類金属塩は、 $\text{Mg}(\text{OAc})_2$

【 0 1 2 4 】

(表 3) 樹脂組成物組成

| | 酢酸 (ppm) | ホウ酸 (ppm) | リン酸化合物 (ppm) | アルカリ金属塩 (ppm) | アルカリ土類金属塩 (ppm) |
|-------|-------------|--------------|-----------------|------------------|--------------------|
| 実施例 1 | 200 | — | 60 | K:20 Na:80 | Mg:30 |
| 実施例 2 | 100 | 270 | 20 | K:6 | — |
| 実施例 3 | 240 | — | 80 | K:30 Na:100 | Mg:40 |
| 実施例 4 | 270 | — | 90 | K:40 Na:120 | Mg:50 |
| 実施例 5 | 240 | — | 80 | K:30 Na:100 | Mg:40 |
| 実施例 6 | 210 | — | 70 | K:30 Na:90 | Mg:40 |
| 比較例 1 | 300 | — | 100 | K:40 Na:130 | Mg:50 |
| 比較例 2 | 300 | — | 100 | K:40 Na:130 | Mg:50 |
| 比較例 3 | 240 | — | 80 | K:30 Na:100 | Mg:40 |

- ・ホウ酸濃度はホウ素換算値
- ・リン酸化合物濃度はリン酸根換算値
- ・アルカリ金属塩濃度はアルカリ金属換算値
- ・アルカリ土類金属塩濃度はアルカリ土類金属換算値

【 0 1 2 5 】

(表 4) 押出安定性

| | ストランド安定性 | ペレットの形状 |
|-------|-----------|------------|
| 実施例 1 | 良好 | 良好 |
| 実施例 2 | 良好 | 良好 |
| 実施例 3 | 良好 | 良好 |
| 実施例 4 | 良好 | 良好 |
| 実施例 5 | 良好 | 良好 |
| 実施例 6 | 良好 | 良好 |
| 比較例 1 | ストランド切れ多発 | カットミスにより不良 |
| 比較例 2 | ストランド切れ多発 | カットミスにより不良 |
| 比較例 3 | ストランド切れ多発 | カットミスにより不良 |

【 0 1 2 6 】

【発明の効果】

以上詳細に説明したように、本発明によれば、EVOH以外の各種成分が混練された組成物でありながらも、ペレットなど成形物の形状を安定化したEVOH樹脂組成物を得ることができる。また、各種添加剤を併用することにより、EVOH樹脂組成物の特性をさらに改善することもできる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の一形態の実施に用いうる 2 軸押出機のシリンダとスクリーーとを示す側面図である。

【符号の説明】

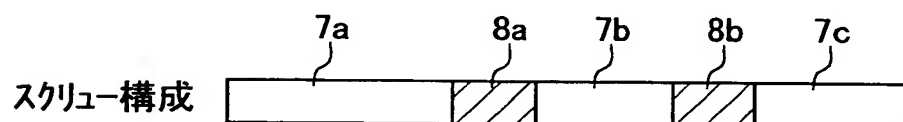
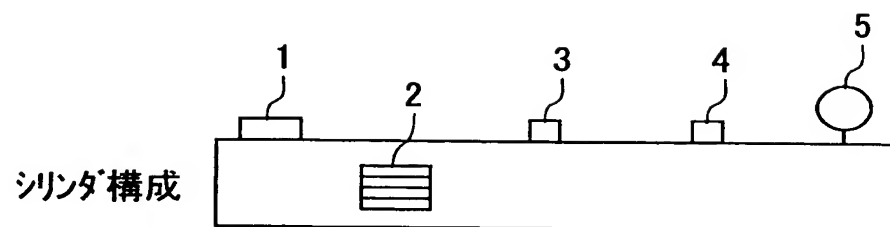
- 1 原料供給部
- 2 脱液部
- 3 ベント口
- 4 微量成分添加部
- 5 温度センサー

7 a、7 b、7 c フルフライトスクリュ部

8 a、8 b 逆フライトスクリュ部

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 エチレンービニルアルコール共重合体（EVOH）以外の各種成分が配合された組成物でありながらも、ペレットなど成形物の形状を安定化できるEVOH樹脂組成物を得る。

【解決手段】 含水率が0.5～70重量%のEVOH（成分A）とこれ以外の成分Bとを押出機に導入して混練し、押出機に水を供給するか、押出機から水を除去するか、あるいは押出機への水の供給と押出機からの水の除去とを組み合わせることによって、押出機内の樹脂組成物の含水率を調整してから吐出する。ただし、水は、液体として供給し、除去する。こうしてストランド切れやカットミスを抑制する。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001085]

1. 変更年月日 1990年 8月 9日
[変更理由] 新規登録
住 所 岡山県倉敷市酒津1621番地
氏 名 株式会社クラレ